

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-228534

(43)公開日 平成6年(1994)8月16日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 3/00	1 1 2 A	9155-4H		
3/18	1 0 2	8318-4H		
	1 0 3	8318-4H		
// C 0 8 F 299/00	MRN	7442-4J		

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平5-14620

(22)出願日 平成5年(1993)2月1日

(71)出願人 000002853

ダイキン工業株式会社

大阪府大阪市北区中崎西 2丁目 4番12号

梅田センタービル

(72)発明者 久保 元伸

大阪府摂津市西一津屋 1番1号 ダイキン

工業株式会社淀川製作所内

(72)発明者 林 和則

大阪府摂津市西一津屋 1番1号 ダイキン

工業株式会社淀川製作所内

(74)代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 撥水撥油剤および防汚加工剤

(57)【要約】

【目的】 優れたフッ素系撥水撥油剤、および防汚加工剤を提供する。

【構成】 ポリフルオロアルキル基を含有する単量体と、これと共重合可能なフッ素を含有しないマクロモノマーを共重合させて得られるフッ素系グラフト共重合体を有効成分として撥水撥油剤および防汚加工剤を構成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリフルオロアルキル基を含有する単量体と、これと共重合可能な付加重合性不飽和基を末端に有する非フッ素系マクロモノマーとを共重合して得られるフッ素系グラフト共重合体を含んでなる撥水撥油剤。

【請求項2】 非フッ素系マクロモノマーが、アルキル(メタ)アクリレートマクロモノマーである請求項1記載の撥水撥油剤。

【請求項3】 ポリフルオロアルキル基を含有する単量体と、これと共重合可能な付加重合性不飽和基を末端に有する非フッ素系マクロモノマーとを共重合して得られるフッ素系グラフト共重合体を含んでなる防汚加工剤。

【請求項4】 非フッ素系マクロモノマーが、アルキル(メタ)アクリレートマクロモノマーである請求項3記載の防汚加工剤。

【請求項5】 非フッ素系マクロモノマーのガラス転移温度又は融点が35℃以上である請求項3又は4記載の防汚加工剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、フッ素系グラフト重合体を含んでなる撥水撥油剤および防汚加工剤に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より撥水撥油剤としてポリフルオロアルキル基含有の単量体(以下、フッ素系単量体と省略)と他の共重合可能な炭化水素系単量体(以下、炭化水素系単量体と省略)をランダム共重合したものが公知である。例えば、フッ素系単量体とステアリル(メタ)アクリレートのような長鎖アルキル基含有(メタ)アクリレートとの共重合体は、フッ素系単量体単独の重合体よりも撥水撥油性に優れ、洗濯およびドライクリーニングに対する耐久性が向上することが可能とされている(特開昭55-9619号公報、同55-29501号公報、特公昭60-8068号公報、同63-56912号公報)。また、近年炭化水素系重合体を幹成分とし、これにフッ素系重合体を枝成分としてグラフト結合させたグラフト共重合体が前述のランダム共重合体よりも効率よく繊維などの被処理基材の表面を覆うことができ、低濃度でも高い撥水撥油性を付与できるとする特許が出願されている(特公昭61-50082号公報、同63-21715号公報、同63-43509号公報、同63-67511号公報)。一方、従来より、カーペットを代表とする繊維製品に防汚性を与えるものとして、フッ素系単量体と、これと共重合可能な特定の単量体とをランダム共重合したものは公知である。例えば、特開昭46

6-42号公報、同52-35188号公報などがある。また、ポリフルオロアルキル基含有化合物と特定の転移温度を有する水不溶性付加重合体との混合物がカーペットの防汚加工に有用であることが報告されている。例えば、特開昭47-7600号公報、同55-128075号公報などがある。しかし、このような従来のランダム共重合体、グラフト共重合体および混合物では撥水撥油性や防汚性が未だ十分でなく、処理した繊維の柔軟性に欠け、又、溶液重合により得られるこれらの共重合体は、低温で使用する場合、溶解性が不十分であることから溶液が凝固するなどの問題が発生するため、使用する共重合体の組成や、溶剤の種類の範囲が規制されるなどの問題もあった。一般に、ランダム共重合体ではフッ素系成分と炭化水素系成分が単量体単位で混在することになり、相互にその機能を相殺するが、グラフト共重合体では、ミクロ相分離構造が形成され、フッ素系成分と炭化水素系成分の機能を同時に発現させることが原理的には可能である。しかし、上記特許のグラフト共重合体ではグラフト効率が十分でなく、ホモポリマーが混入し、あるいは枝の数、長さが不揃いであるなどの問題があり、グラフト共重合体としての機能が十分に発現できないという問題があった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は優れた撥水撥油剤および防汚加工剤を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため本発明者等は種々研究、検討を重ねた。その結果、ポリフルオロアルキル基を含有する単量体と付加重合性不飽和基を末端に有する非フッ素系マクロモノマーを共重合させることによってより得られる、ポリフルオロアルキル基を含有するフッ素系重合体を幹成分としフッ素を含有しない重合体を枝成分としたフッ素系グラフト重合体を用いると本発明の上記課題を達成できることを見出したことに基づいて本発明を完成させた。したがって、本発明の第一の要旨は上記方法で製造したフッ素系グラフト共重合体を含んでなる撥水撥油剤よりなる。さらに本発明の第二の要旨は、上記方法で製造したフッ素系グラフト共重合体を含んでなる防汚加工剤よりなる。以下、本発明を詳細に説明する。

【0005】本発明においてフッ素系グラフト共重合体の製造に用いるポリフルオロアルキル基を含有する単量体としては種々の化合物を挙げることができる。例えば以下の一般式:

## 【化1】

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06228534 A**(43) Date of publication of application: **16 . 08 . 94**

(51) Int. Cl.

**C09K 3/00**  
**C09K 3/18**  
**C09K 3/18**  
**// C08F299/00**

(21) Application number: **05014620**(22) Date of filing: **01 . 02 . 93**

(71) Applicant:

**DAIKIN IND LTD**

(72) Inventor:

**KUBO MOTONOBU**  
**HAYASHI KAZUNORI**  
**ENOMOTO KOJI**  
**MORITA MASAMICHI**  
**UEDA MASAHIKO**  
**SANO TARO**

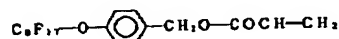
(54) **WATER AND OIL REPELLENT AND STAINPROOFING AGENT**

(57) Abstract:

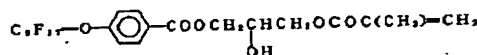
**PURPOSE:** To obtain a water and oil repellent and a stainproofing agent excellent in water and oil repellency, stainproofness, flexibilizing effect, etc., by using a specific fluorinated graft copolymer as the effective component.

**CONSTITUTION:** A fluorinated graft copolymer is produced by copolymerizing a monomer having a polyfluoroalkyl group (e.g. a compd. of formula I or II) with a nonfluorinated macromonomer having a terminal addition-polymerizable unsatd. group copolymerizable with the above monomer. The copolymer is used as the effective component for producing a water and oil repellent and a stainproofing agent. Examples of the addition-polymerizable unsatd. group of the macromonomer are (meth)acryloyl, styryl, allyl, and vinyl ester groups. A pref. example of the macromonomer is a compd. of formula III (wherein m is 10-500). A macromonomer having a glass transition point or m.p. of 35°C or higher is pref. for obtaining a stainproofing agent for a carpet.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&amp;Japio



I



II



III



4

$$\text{Rf}-\text{SO}_2-\overset{\text{R}^1}{\underset{|}{\text{N}}}\text{R}^2\text{OCOCR}^3=\text{CH}_2 \quad (1)$$

$$\text{Rf}-(\text{CH}_2)_n\text{OCCOC}\text{R}^3=\text{CH}_2 \quad (2).$$

【化 2】

$$\text{Rf}-\overset{\text{R}^1}{\underset{|}{\text{C}}}\text{ONR}^2\text{OCOCR}^3=\text{CH}_2 \quad (3)$$

【化 3】

$$\text{Rf}-\text{CH}_2\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{CH}_2\text{OCOC}\text{R}^3=\text{CH}_2 \quad (4)$$

【化 4】

$$\text{Rf}-\text{CH}_2-\overset{\text{OCOR}^3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{OCOCR}^3-\text{CH}_2 \quad (5)$$

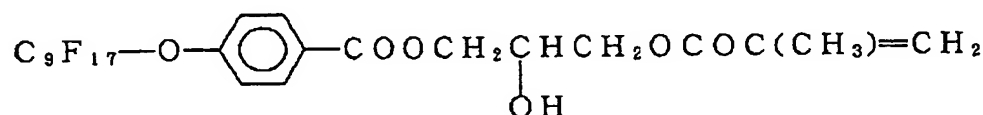
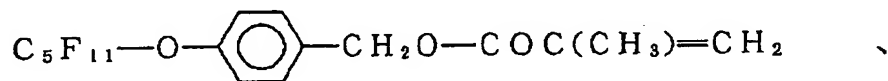
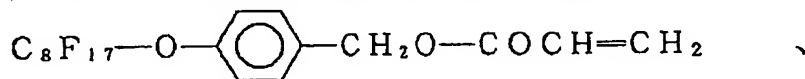
$$\text{Rf}-\text{O}-\text{Ar}-\text{CH}_2\text{OCCOR}^3=\text{CH}_2 \quad (6)$$

[以上の式中、R<sup>f</sup>は炭素数3～21のポリフルオロアルキル基またはポリフルオロアルケニル基、R<sup>1</sup>は水素または炭素数1～10のアルキル基、R<sup>2</sup>は炭素数1～10のアルキレン基、R<sup>3</sup>は水素またはメチル基、Arは置換基を有することもあるアリーレン基、nは1～10の整数である。]で示されるポリフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレートで代表される単量体である。

【0006】さらに具体的には、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)\text{OCOC}(\text{C}$  30  
 $\text{H}_3)=\text{CH}_2$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{OCOC}^*$

$$\begin{aligned} * \text{H} = & \text{CH}_2, \text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{OCOC}(\text{CH}_3) = \\ & \text{CH}_2, \text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{OCOCH} = \text{CH}_2, \text{C} \\ & \text{F}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{OCOCH} = \text{C} \\ & \text{H}_2, \text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2)_2\text{OCOC} \\ & (\text{CH}_3) = \text{CH}_2, (\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}(\text{OC} \\ & \text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2, (\text{CF}_3)_2\text{CF} \\ & (\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCOCH} = \text{CH}_2, \text{C} \\ & \text{F}_3\text{C}_6\text{F}_{10}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{OCOCH} \\ & = \text{CH}_2, \end{aligned}$$

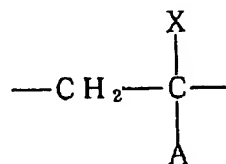
【化5】



を例示することができる。

【0007】上記ポリフルオロアルキル基を含有する単量体と共重合させるマクロモノマーとしては次の一般式：

【化6】



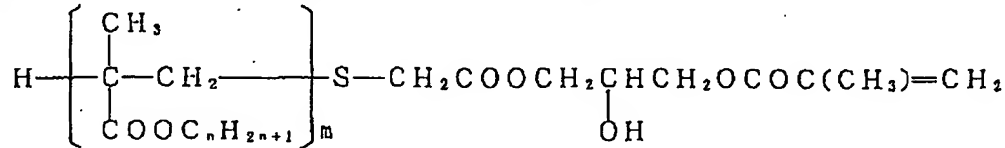
〔式中、Xは水素またはメチル基、AはCOOR(Rは炭素数1~22の直鎖または分枝状のアルキル基)、C

位を有する重合体部分のいずれかの末端に付加重合性不飽和基が結合したものである。末端の付加重合性不飽和基としては、例えば(メタ)アクリロイル基、スチリル基、アリル基、ビニルエステル基などが挙げられるが、\*

\*一般に合成の容易性、入手しやすい点から(メタ)アクリロイル基末端のものを採用するのが好ましい。

【0008】具体例としては、

【化7】



(式中、 $m=10\sim500$ 、 $n=1\sim22$ )例えば、

※10※【化8】



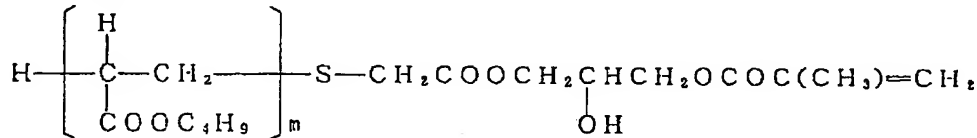
(式中、 $m=10\sim500$ )

★ ★【化9】



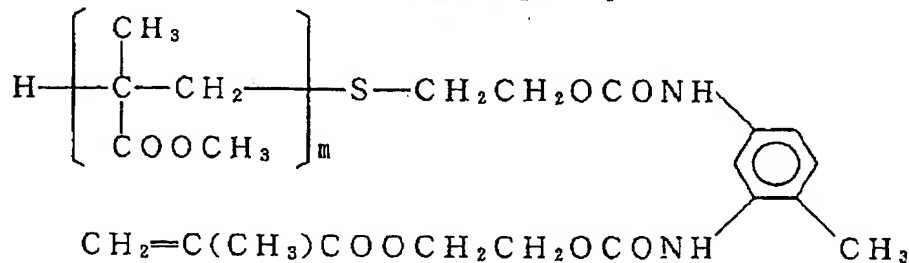
(式中、 $m=10\sim500$ )

☆ ☆【化10】



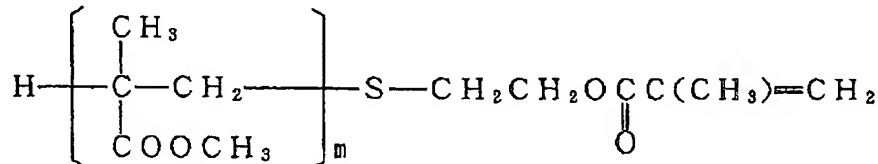
あるいは、

◆ ◆【化11】



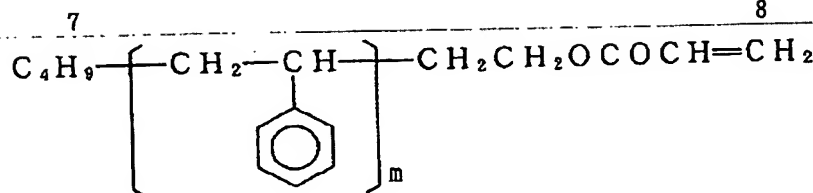
(式中、 $m=10\sim500$ )

\* \*【化12】

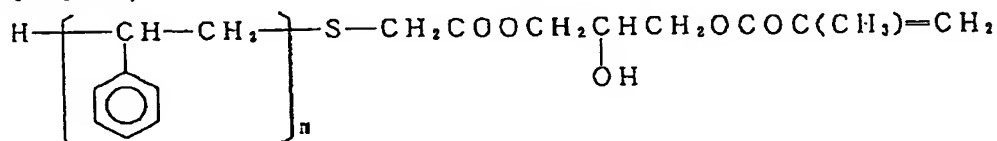


(式中、 $m=10\sim500$ )等の(メタ)アクリレート繰り返し単位を有するもの、

【化13】

(式中、 $m=10\sim500$ )

\* \* 【化14】



(式中、 $m=10\sim500$ )等のスチレン繰り返し単位を有するものを挙げることができるが、これ等に限定されるものではない。

【0009】防汚加工剤をカーベット用として使用する際には、前記非フッ素系マクロモノマーとしては、ガラス転移温度又は融点が $35^\circ\text{C}$ 以上のものを用いるとドライソイル防汚性が向上する。

【0010】アルキル(メタ)アクリレート繰り返し単位を有するマクロモノマーの代表的な製造方法は、カルボキシル基を有するメルカプタン系連鎖移動剤の存在下で、アルキル(メタ)アクリレートをラジカル重合して、片末端にカルボキシル基を持つ重合体を得、その後エポキシ基を含有する(メタ)アクリレートと反応させる方法、あるいはメルカプトエタノールのような水酸基を有するメルカプタン系連鎖移動剤の存在下で、アルキル(メタ)アクリレートをラジカル重合して、片末端に水酸基を持つ重合体を得、その後(メタ)アクリル酸クロライドと反応させる方法、またはその後ジイソシアネートと反応させて、さらに2-ヒドロキシエチルメタアクリレートと反応させる方法などが挙げられる。本発明で用いられる非フッ素系アルキル(メタ)アクリレートマクロモノマーは市販品であってもよく、例えば、東亜合成化学工業製よりメチルメタクリレート繰り返し単位を有するマクロモノマーのAA-6(数平均分子量 $M_n6,000$ )、AA-2( $M_n2,000$ )、ブチルアクリレート繰り返し単位を有するマクロモノマーのAB-6( $M_n6,000$ )、ステアシルメタクリレート繰り返し単位を有するマクロモノマーMM8-SMA( $M_n9,000$ )などが挙げられる。

【0011】繊維に柔軟性を付与する場合には、上記のアルキル(メタ)アクリレート重合体部分のアルコール残基の炭素数が $12\sim22$ であるものが好ましい。マクロモノマーの重合体部分の繰り返し単位は $10\sim500$ の範囲のものが好ましい。本発明において用いられるグラフト共重合体は、構成単位としてフッ素系単量体を少なくとも $30$ 重量%含まなくては良好な撥水撥油性や防汚加工性が得られない。また、非フッ素系マクロモノマーの使用量は $1\sim70$ 重量%であることを要する。1重量

%未満では撥水撥油性、防汚性、柔軟性の向上効果が認められず、 $70$ 重量%を越えると、撥水性、防汚性、柔軟性の低下は見られないが、撥油性が低下するために好ましくない。

【0012】なお、本発明では必要に応じて、上記単量体に加えて他のフッ素を含有しない共重合可能な単量体を $69$ 重量%まで使用することができる。このような単量体としては例えば、エチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリロニトリル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、アルキル(メタ)アクリレート、ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ビニルアルキルエーテル、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン、グリシジル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、無水マレイン酸、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、メタクリル酸ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、メタクリル酸エチルトリメチルアンモニウムクロライドなどを挙げることができる。これらの単量体を共重合させることにより、撥水撥油性やドライソイル防汚性、染料染着防止性、汚染脱離性などの防汚性、制電性、抗菌性、耐摩擦性、耐クリーニング性、風合いおよび水など媒体への分散安定性などの種々の性質を必要に応じて改善することができる。

【0013】本発明におけるグラフト共重合体を得るには、通常の重合方法の何れをも採用でき、このような方法として、例えば、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法、塊状重合法などが挙げられる。例えば、溶液重合で

は重合開始剤の存在下でポリフルオロアルキル基含有単量体とフッ素を含まないマクロモノマーを有機溶剤に溶解させ、窒素置換後、50～120℃の範囲で数時間、加熱攪拌する方法が採用される。重合開始剤としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、tert-ブチルパーオキシビバレート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートなどが挙げられる、重合開始剤は単量体100重量部に対して、0.01～5重量部の範囲が好ましい。有機溶剤としては、本発明で用いられるポリフルオロアルキル基含有単量体および非フッ素系マクロモノマーに不活性で、両単量体を溶解するものであり、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、石油エーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、1,1,2,2-テトラクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、パークロロエチレン、テトラクロロジフルオロエタン、トリクロロトリフルオロエタンなどが挙げられる。有機溶剤は単量体100重量部に対して、50～1000重量部の範囲が好ましい。

【0014】また、乳化重合では、ポリフルオロアルキル基含有単量体と非フッ素系マクロモノマーを水中に乳化させ、窒素置換後、50～80℃の範囲で数時間、攪拌して共重合させる方法が採用される。重合開始剤は過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、tert-ブチルパーベンゾエート、1-ヒドロキシシクロヘキシルヒドロ過酸化物、3-カルボキシプロピオニル過酸化物、過酸化アセチル、アゾビスイソブチルアミジン-2塩酸塩、アゾビスイソブチロニトリル、過酸化ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、ジ-tert-ブチルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、tert-ブチルパーオキシビバレート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートなどが用いられる。重合開始剤は単量体100重量部に対して、0.01～5重量部の範囲が好ましい。グラフト率が高く、なおかつ放置安定性の優れたグラフト共重合体水分散液を得るためには、高圧ホモジナイザーや超音波ホモジナイザーのような強力な破砕エネルギーを付与できる乳化装置を用いて、単量体を水中に微粒子化し、油性重合開始剤を用いて重合することが望ましい。また、乳化剤としては、陰イオン性、陽イオン性あるいは非イオン性の各種乳化剤を用いることができ、単量体100重量部に対して、0.5～10重量部の範囲が好ましい。

【0015】ポリフルオロアルキル基含有単量体と非フッ素系マクロモノマーが完全に相溶しない場合は、両単量体に完全に相溶するような水溶性有機溶剤や低分子量の単量体を添加して、ポリフルオロアルキル基含有単量

体と非フッ素系マクロモノマーの相溶性を向上させ、乳化性および共重合性を向上させることが可能である。この目的で使用される水溶性有機溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、エタノールなどが挙げられ、水100重量部に対して、10～40重量部の範囲が好ましい。また、低分子量の単量体としては、メチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレートなどが挙げられ、ポリフルオロアルキル基含有単量体と非フッ素系マクロモノマーの総量100重量部に対して、5～95重量部の範囲が好ましい。

【0016】本発明の撥水撥油剤または防汚加工剤で処理する素材には特に限定はない。例えば、綿、麻、羊毛、絹などの天然繊維、レーヨン、アセテートなどの半合成繊維、ポリアミド、ポリエステル、アクリル、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコールなどの合成繊維を挙げることができる。また、被処理物は繊維製品であれば、原綿、糸、織物、編物などいずれの形態であってもよい。本発明の撥水撥油剤または防汚加工剤の処理は公知の方法によればよい。例えば、該撥水撥油剤を有機溶媒または水に溶解または分散した液を処理物に浸漬塗布、スプレー塗布、泡塗布などにより付着させて乾燥する。必要ならば適当な架橋剤と共に適用し、キュアリングを行ってもよい。処理濃度は、例えば浸漬塗布の場合0.1～10重量%とする。また、必要に応じて本発明の撥水撥油剤または防汚加工剤と共に、他の防汚加工剤、撥水剤、撥油剤、抗菌剤、帯電防止剤、難燃剤、防虫剤、風合調節剤、染料定着剤などの各種処理剤や架橋剤を併用することもできる。

#### 【0017】

【実施例】本発明を具体的に説明するために本発明のグラフト重合体の製造例、処理例、および性能試験の結果を以下に示す。本発明がこれら実施例に限定されるものでないことは勿論である。

【0018】製造例1(溶剤重合による枝成分がポリメチルメタクリレートであるグラフト共重合体の調製) 還流冷却管、窒素導入管、温度計、攪拌装置を備えた200ml四つ口フラスコ中にポリメチルメタクリレート・メタクリロイル基型マクロモノマー(AA-6、東亜合成化学工業社製、数平均分子量6000、繰り返し部分がメチルメタクリレートで重合性末端がメタクリロイル基であるマクロモノマー、以下MMA-MMと省略)10g、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ ( $n=3, 4, 5$ の化合物のモル比6:3:1の混合物、以下FAと省略)10gおよび1,1,1-トリクロロエタン180gを入れ、60℃に加熱後、30分間窒素置換した。これにtert-ブチルパーオキシビバレート(商品名パーブチルPV、日本油脂製)1gを添加し、6時間重合した。ガスクロマトグラフィーの分析で99%以上の



単量体が消費されたことが確認された。また、GPCのマクロモノマーの溶出ピークが消失していることにより、マクロモノマーが完全に重合していることを確認した。

【0019】製造例2(溶液重合による枝成分がポリステアリルメタクリレートであるグラフト共重合体の調製)

200ml四つ口フラスコ中にポリステアリルメタクリレート・メタクリロイル基型マクロモノマー(MM8-SMA、東亜合成化学工業社製、数平均分子量9000、50wt%トルエン溶液として市販されているものをトルエンを留去して使用した。繰り返し部分がステアリルメタアクリレートで重合性末端がメタクリロイル基であるマクロモノマーである。以下SMA-MMと省略)10g、FA10gおよび1,1,1-トリクロロエタン180gを入れ、60℃に加熱後、30分間窒素置換する。これにパーブチルPV1gを添加し、6時間重合した。ガスクロマトグラフィーの分析で99%以上の単量体が消費されたことが確認された。また、GPCのマクロモノマーの溶出ピークが消失していることにより、マクロモノマーが完全に重合していることを確認した。

【0020】製造例3(乳化重合による枝成分がポリメチルメタクリレートであるグラフト共重合体の調製) MMA-MM50g、FA50g、イオン交換水135g、アセトン40g、n-ラウリルメルカプタン0.1g、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム1gおよびポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル2gの混合物を60℃に加熱後、高圧ホモジナイザーを用いて乳化した。得られた乳化液を還流冷却管、窒素導入管、温度計、攪拌装置を備えた300ml四つ口フラスコに入れ、窒素気流下に約1時間60℃に保ち、十分攪拌した後、アセトン5gに溶解したアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)1gを添加して重合を開始し、60℃で3時間加熱攪拌した。得られたグラフト共重合体はガスクロマトグラフィーの分析で99%以上の単量体が消費されたことが確認された。また、GPCのマクロモノマーの溶出ピークが消失していることにより、マクロモノマーが完全に重合していることを確認した。

【0021】製造例4(乳化重合による枝成分がポリステアリルメタクリレートであるグラフト共重合体の調製)

SMA-MM50g、FA50g、イオン交換水135g、アセトン40g、n-ラウリルメルカプタン0.1g、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム1g、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル2gの混合物を60℃に加熱後、高圧ホモジナイザーを用いて乳化した。得られた乳化液を還流冷却管、窒素導入管、温度計、攪拌装置を備えた300ml四つ口フラスコに入れ、窒素気流下に約1時間60℃に保ち、十分攪拌した後、アセトン5gに溶解したアゾビスイソブチロニトリル(AI

BN)1gを添加して重合を開始し、60℃で3時間加熱攪拌した。ガスクロマトグラフィーの分析で99%以上の単量体が消費されたことが確認された。また、GPCのマクロモノマーの溶出ピークが消失していることにより、マクロモノマーが完全に重合していることを確認した。

【0022】比較製造例1(溶液重合によるランダム共重合体の調製)

200ml四つ口フラスコ中にステアリルメタクリレート(SMA)10g、FA10g、1,1,1-トリクロロエタン180gを入れ、60℃に加熱後、30分間窒素置換した。これにパーブチルPV1gを添加し、6時間重合した。ガスクロマトグラフィーの分析で99%以上の単量体が消費されたことが確認された。

【0023】比較製造例2(溶液重合による枝成分がポリフルオロアクリレートであるグラフト共重合体の調製)

特開昭61-73712号公報のグラフト重合体の製造方法に準じて調製した。200ml四つ口フラスコ中にSMA10gおよびトルエン180gを入れ、80℃に加熱後、30分間窒素置換した。これにベンゾイルパーオキシド(BPO)0.1gを添加し、6時間重合した。得られた重合体はガスクロマトグラフィーの分析で99%以上重合したことが確認された。この重合体を含むトルエン溶液にさらに10gのFAとBPO0.1gを加え、80℃に加熱後、窒素雰囲気下で攪拌しながら6時間グラフト重合を行った。得られたグラフト共重合体はガスクロマトグラフィーの分析で99%以上の単量体が消費されたことが確認された。また、得られたグラフト共重合体のフロン113に対する未溶解部分が5gであることにより、グラフト率は50%であると考えられる。

【0024】比較製造例3(溶液重合によるランダム共重合体の調製)

実施例1のMMA-MMの代わりにメチルメタクリレートを使用した以外は、実施例1と同様にして重合し、ランダム共重合体を得た。

【0025】製造例5(乳化重合による枝成分がポリメチルメタクリレートであるグラフト共重合体の調製)

FA50g、MMA-MM10g、メチルメタクリレート40g、イオン交換水300g、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル5g、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム5gおよびn-ラウリルメルカプタン0.1gの混合物を60℃に加熱後、高圧ホモジナイザーを用いて乳化した。得られた乳化液を還流冷却管、窒素導入管、温度計、攪拌装置を備えた500ml四つ口フラスコに入れ、30分間窒素置換する。これに酢酸エチル5gに溶解したアゾビスイソブチロニトリル0.5gを添加し、60℃で3時間重合した。ガスクロマトグラフィーおよびGPC分析により99%以上の単量体が消費し、グラフト共重合体を得られていることを確認した。

【0026】製造例6(乳化重合による枝成分がポリスチレンであるグラフト共重合体の調製)

製造例5のMMA-MMおよびメチルメタクリレートの代わりにそれぞれポリスチレン・メタクリロイル基型マクロモノマー(東亜合成化学工業社製、AS-6、数平均分子量6000、繰り返し部分がスチレンで重合性末端がメタクリロイル基であるマクロモノマー、以下St-MMと省略)およびスチレンを使用した以外は製造例5と同様にして重合し、グラフト共重合体を得た。

【0027】製造例7(乳化重合による枝成分がポリメチルメタクリレートであるグラフト共重合体の調製) FA50g、MMA-MM25g、メチルメタクリレート25g、イオン交換水250g、酢酸エチル50g、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル5g、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム5gおよびn-ラウリルメルカプタン0.1gを原料として使用した以外は製造例5と同様にして重合し、グラフト共重合体を得た。

【0028】比較製造例4(乳化重合によるランダム共重合体の調製)

製造例5においてMMA-MMを使用せず、その相当量メチルメタクリレートの使用を増やした以外は、製造例5と同様にして重合し、ランダム共重合体を得た。

【0029】比較製造例5(単独重合体の混合物の調製) 単量体としてFAのみを使用し、製造例5の方法で乳化重合して得たフッ素系単独重合体と、別に単量体としてメチルメタクリレートのみを使用し乳化重合して得たメチルメタクリレート単独重合体とを固形分比で50:50となるように混合し、その合計固形分が3重量%の処理液を調製した。

【0030】比較製造例6(乳化重合によるランダム共重合体の調製)

製造例6においてSt-MMを使用せず、その相当量のスチレンの使用を増やした以外は、製造例6と同様にして重合し、ランダム共重合体を得た。

【0031】製造例8(乳化重合による枝成分がポリブチルアクリレートであるグラフト共重合体の調製)

FA70g、ポリブチルアクリレートメタクリロイル基型マクロモノマー(東亜合成化学工業社製、AB-6、数平均分子量6000、繰り返し部分がブチルアクリレートであり重合性末端がメタクリロイル基であるマクロモノマー、以下BuA-MMと省略)25g、ブチルアクリレート5g、イオン交換水300g、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル5g、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム5g、n-ラウリルメルカプタン0.1gを原料として使用した以外は、製造例5と同様にし \*

\*で重合し、グラフト共重合体を得た。

【0032】比較製造例7(乳化重合によるランダム共重合体の調製)

製造例8においてBuA-MMを使用せず、その相当量のブチルアクリレートの使用を増やした以外は、製造例8と同様にして重合し、ランダム共重合体を得た。

【0033】処理例1~2、比較処理例1~2

製造例1,2、比較製造例1,2で調製した共重合体をそれぞれn-デカンで希釈し、固形分0.5重量%の樹脂液を調製し、この樹脂液にポリエステルと綿の混紡ブロード布(ポリエステル65%、木綿35%)を浸漬し、マングルで絞り、風乾後100℃で3分間乾燥した。処理布について撥水撥油性、ドライクリーニングSR性、柔軟性、及び製品の低温安定性を試験した(表1)。

【0034】処理例3~4

製造例3,4で調製したグラフト共重合体をそれぞれ水で希釈し、固形分0.5重量%の樹脂液を調製し、この樹脂液にポリエステルと綿の混紡ブロード布(ポリエステル65%、木綿35%)を浸漬し、マングルで絞り、80℃で3分間予備乾燥を行った後、さらに150℃で3分間熱処理を行った。処理布について撥水撥油性、ドライクリーニングSR性、柔軟性を試験した(表1)。

【0035】処理例5、比較処理例3

製造例1および比較製造例3で得られた共重合体をそれぞれアセトンで希釈し、固形分1重量%の溶液を調製して処理液とした。この処理液にナイロン製ループパイルカーペット生地(未バックング品)を浸漬して絞り、風乾後130℃で3分間加熱した。処理カーペットについて撥水撥油性、ドライソイル防汚性試験を行った(表2)。

【0036】処理例6~9、比較処理例4~7

製造例5,6,7,8および比較製造例4,6,7で得られた共重合体をそれぞれ水で希釈し、固形分3重量%の液を調製して処理液とした。この処理液をナイロン製ループパイルカーペット生地(未バックング品)に処理量100g/m<sup>2</sup>となるようスプレー塗布し、130℃で5分間加熱乾燥した。処理カーペットについて撥水撥油性、ドライソイル防汚性試験を行った(表2)。比較製造例5で調製した単独重合体混合物を含む処理液についても同様に処理して試験を行った。

【0037】性能評価

1. 撥水性

次のいずれかの方法によって試験した。

(1) A法

JIS-L-1092のスプレー法による撥水性ナンバーをもって表した。

撥水性No.	状 態
100	表面に付着湿潤のないもの
90	表面にわずかに付着湿潤を示すもの
80	表面に部分的に湿潤を示すもの
70	表面に湿潤を示すもの

15

16

50

表面全体に湿潤を示すもの

0

表裏両面が完全に湿潤を示すもの

## 【0038】(2)B法

\*形状を保っている液の中でのイソプロピルアルコールの

下に示す組成のイソプロピルアルコール/水混合液の小

最大含量で表した。

滴をカーペット生地表面に静かに置き、3分後に液滴の\*

## 混合組成 (体積比%)

イソプロピルアルコール	水
50	50
40	60
30	70
20	80
10	90
0	100

## 【0039】2. 撥油性

※約4mm置き、30秒後の浸漬状態を観察し、浸透を示

撥油性は、AATCC-TM-118-1966によっ

さない試験溶液が与える撥油性の最高点を撥油性とし

て、下に示す試験溶液を試料布の上、2ヶ所に数滴(径 ※

た。

撥油性	試験溶液	表面張力(dyn/cm 25°C)
8	n-ヘプタン	20.0
7	n-オクタン	21.8
6	n-デカン	23.5
5	n-ドデカン	25.0
4	n-テトラデカン	26.7
3	n-ヘキサデカン	27.3
2	ヘキサデカン35部	
	ヌジオール 65部の混合溶液	29.6
1	ヌジオール	31.2
0	1に及ばないもの	—

耐洗濯性は、家庭用電気洗濯機を使用し、洗剤(ザブ:  
商品名)40g、浴量20リットル、40°Cの条件で、1  
5分間洗濯した後、10分間すすぎ、次いで、乾燥する  
という工程を1回とし、洗濯3回後の撥水性、撥油性を  
測定して評価した。

## 【0040】3. 防汚性

## (1)ドライクリーニングSR性試験

ドライクリーニングによる汚れ離脱性(ドライクリーニ  
ングSR性)の試験は次のように行った。即ち、水平に  
敷いた吸い取り紙の上に試験布を広げ、ダークティモ  
ーターオイル(SAE20W-40、小型乗用車のエンジ ★

★ンに入れ、4000km走行後に排出したもの)を5滴滴  
下した。その上にポリエチレンシートをかけて2kgの分  
銅をのせ、60秒後に分銅とポリエチレンシートを取り  
外し、余分のオイルを拭き取り、室温で24時間放置し  
た後、ドライクリーニングテスターで試験布とバラスト  
布で450gとし、パークロロエチレン3.78リットル  
を用いて室温で5分間、ドライクリーニングを行い、風  
乾した。乾燥した試験布を残留シミの状態を判定標準写  
真板と比較し、該当する下に示す判定級をもって表し  
た。なお、判定標準写真板はAATCC試験法 130  
-1970のものを使用した。

判定級	判定標準
1.0	著しくシミが残っているもの
2.0	相当なシミが残っているもの
3.0	僅かにシミが残っているもの
4.0	シミが目立たないもの
5.0	シミの残らないもの

## 【0041】(2)ドライソイル防汚性

☆組成のドライソイルでカーペットを汚染させた。

まずJIS L 1023-1992に準じて下に示す☆

成分	質量比 %
ビートモス	40
ポルトランドセメント (JIS R 5210)	17
はくとう土 (JIS K 8746)	17

17

けいそう土 (J I S K 8 3 3 0)  
 カーボンブラック (J I S K 5 1 0 7)  
 フェライト用酸化鉄(III) (J I S K 1 4 6 2)  
 ヌジョール

18

17  
 0.1  
 0.15  
 8.75

その後、表面の余剰ドライソイルを電気掃除機で吸引してから色彩色差計による表面の明度を測定し、次式によって汚染率を算出してドライソイル防汚性の評価とした。

$$\text{汚染率(\%)} = \{(L_0 - L) / L_0\} \times 100$$

ただし、 $L_0$ : 汚染前の明度、 $L$ : 汚染後の明度

【0042】4. 柔軟性

専門パネラーによる官能評価で行った。

【0043】5. 低温安定性

製造例1～2、比較製造例1～2で得られた共重合体を\*

\*それぞれn-デカンで希釈し、固形分5重量%の樹脂液を調整し、-5℃の恒温槽に樹脂溶液を一昼夜放置し、凝固状態を目視で判定した。凝固しない場合は○で、凝固する場合は×印で示す。

【0044】ポリエステル/綿混合ブロード布(処理例1～4、比較処理例1～2)について行った試験結果を表1に示す。

【0045】

【表1】

	重合体	重合体の種類	重合方法	グラフト共重合体の枝成分	*1 撥水性/撥油性		ドライクリーニングSR性	柔軟性	低温安定性
					初期	洗濯3回			
処理例1	製造例1	グラフト	溶液重合	メチルメタクリレート	100+/6	80/3	4	硬い	○
処理例2	製造例2	グラフト	溶液重合	ステアрилメタクリレート	100+/6	80+/3	5	柔らかい	○
処理例3	製造例3	グラフト	乳化重合	メチルメタクリレート	100+/6	80/3	4	硬い	—
処理例4	製造例4	グラフト	乳化重合	ステアрилメタクリレート	100+/6	80+/3	5	柔らかい	—
比較処理例1	比較製造例1	ランダム	溶液重合	—	90/4	50/1	1	やや柔らかい	×
比較処理例2	比較製造例2	グラフト	溶液重合	F A	80/4	50/1	1	硬い	×

\*1 A法により評価

\*2 —は表に示す数値より若干良好であることを示す。

【0046】表1の結果から明らかなように、本発明に用いるフッ素含有単量体を幹成分とするグラフト重合体は、単量体組成比では同一の組成を示すランダム共重合体あるいはフッ素含有単量体を枝成分とするグラフト重合体に比べ優れた撥水撥油性、耐洗濯性、ドライクリーニングSR効果を示すことがわかる。また、低温安定性

も向上する。

【0047】カーペット(処理例5～9、比較処理例3～7)について行った試験結果を表2に示す。

【0048】

【表2】

	重合体	重合体の種類	重合方法	フッ素を含まない 単量体に起因する繰返し単位	撥水性*1	撥油性	ドライソイル 防汚性 (汚染率)
処理例5	製造例1	グラフト	溶液重合	メチル メタクリレート	50	6	20
比較 処理例3	比較 製造例3	ランダム	溶液重合	メチル メタクリレート	40	2	28
処理例6	製造例5	グラフト	乳化重合	メチル メタクリレート	30	4	26
処理例7	製造例6	グラフト	乳化重合	スチレン	30	4	28
処理例8	製造例7	グラフト	乳化重合	メチル メタクリレート	40	5	22
比較 処理例4	比較 製造例4	ランダム	乳化重合	メチル メタクリレート	20	2	35
比較 処理例5	比較 製造例5	単独重合体 の混合	乳化重合	メチル メタクリレート	10	1	28
比較 処理例6	比較 製造例6	ランダム	乳化重合	スチレン	20	2	38
処理例9	製造例8	グラフト	乳化重合	ブチル アクリレート	40	5	32
比較 処理例7	比較 製造例7	ランダム	乳化重合	ブチル アクリレート	20	3	40

\*1 B法により評価

【0049】表2の結果から明らかなように、本発明に用いるグラフト重合体は単量体組成比では同一の組成を示すランダム共重合体や単独重合体の混合物に比べ優れた撥水撥油性、防汚効果を示すことがわかる。

\* 【0050】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明の方法によって製造されたグラフト共重合体は撥水撥油剤および防汚加工剤として優れた効果を発揮する。

フロントページの続き

(72)発明者 榎本 孝司  
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン  
工業株式会社淀川製作所内  
(72)発明者 森田 正道  
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン  
工業株式会社淀川製作所内

(72)発明者 上田 晶彦  
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン  
工業株式会社淀川製作所内  
(72)発明者 佐野 太郎  
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン  
工業株式会社淀川製作所内

